

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

August 22, 2003
BSKB, LLP
703-205-8000
2895-0138P
1051

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月22日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-242216

[ST.10/C]:

[JP 2002-242216]

出 願 人

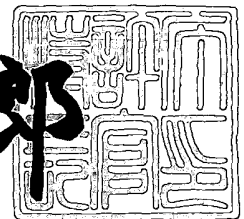
Applicant(s):

三井化学株式会社
トヨタ自動車株式会社
東洋アルミニウム株式会社
大日精化工業株式会社

2003年 6月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3048191

【書類名】	特許願
【整理番号】	P0001298
【あて先】	特許庁長官 殿
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 0 三井住友ポリオレフ イン株式会社内
【氏名】	杉本 吉男
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 0 三井住友ポリオレフ イン株式会社内
【氏名】	酒井 郁典
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】	梅谷 有亮
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】	庄司 直樹
【発明者】	
【住所又は居所】	奈良県生駒郡斑鳩町竜田南六丁目 9 番 1 号
【氏名】	長野 圭太
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府八尾市曙川東 3 - 3 0 白水寮
【氏名】	溝下 貴夫
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋馬喰町一丁目 7 番 6 号 大日精化工 業株式会社内
【氏名】	山口 勇
【特許出願人】	
【識別番号】	000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 399054321

【氏名又は名称】 東洋アルミニウム株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002820

【氏名又は名称】 大日精化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075524

【氏名又は名称】 中嶋 重光

【選任した代理人】

【識別番号】 100070493

【氏名又は名称】 山口 和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 059846

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9807060

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 自動車部品用樹脂組成物
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリプロピレン樹脂組成物とアルミニウムフレーク顔料とを含む組成物であって、

(1) ここで前記のポリプロピレン樹脂組成物は、結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (a-1)、または (a-1) とそれと等重量以下の結晶性プロピレン単独重合体 (a-2) とからなる混合物のいずれか 50~70 重量%、エラストマー性重合体 (b) 18~25 重量%、および無機充填剤 (c) 15~25 重量%とを含んでおり (ここで各成分の合計量が 100 重量%になる)、

(2) また前記のアルミニウムフレーク顔料は、アクリル酸、アクリル酸エステル、エポキシ化ポリブタジエンおよびジビニルベンゼンを構成単位として含む重合体によって表面被覆されたアルミニウムフレークであることを特徴とする自動車部品用樹脂組成物。

【請求項 2】

前記のアルミニウムフレーク顔料は、ポリプロピレン樹脂組成物 100 重量部に対し 0.005~10 重量部含有されていることを特徴とする請求項 1 に記載の自動車部品用樹脂組成物。

【請求項 3】

前記のポリプロピレン樹脂組成物は、そのメルトフローレート (ASTM D-1238、230℃、荷重 2160g) が 30~70g/10 分、曲げ弾性率 (ASTM D-790) が 1900~3000MPa、および脆化温度 (ASTM D-746) が -10~-40℃であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の自動車部品用樹脂組成物。

【請求項 4】

前記の結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (a-1) は、プロピレン単独重合体部とプロピレン・エチレンランダム共重合体部とからなり、そのメルトフローレート (ASTM D-1238、230℃、荷重 2160g) が 7

0～130g/10分であり、またプロピレン単独重合体部における $^{13}\text{C-NMR}$ で測定されるアイソタクチックペンタッド分率（mmmm分率）が97%以上であり、さらにプロピレン・エチレンランダム共重合体部の含有量が5～20重量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の自動車部品用樹脂組成物。

【請求項5】

前記の結晶性プロピレン単独重合体（a-2）は、そのアイソタクチックペンタッド分率（mmmm分率）が97%以上、かつメルトフローレート（ASTM D-1238、230℃、荷重2160g）が100～300g/10分であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の自動車部品用樹脂組成物。

【請求項6】

前記のエラストマー性重合体（b）は、メルトフローレート（ASTM D-1238、230℃、荷重2160g）が0.5～10g/10分のエチレンと炭素数6以上の α -オレフィンとの共重合ゴム（b-1）、メルトフローレート（ASTM D-1238、230℃、荷重2160g）が1g/10分以下のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（b-2）、およびモノビニル置換芳香族炭化水素化合物の重合体ブロックと共役ジエン化合物の重合体ブロックとを含有するブロック共重合体の水素添加物（b-3）とからなることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の自動車部品用樹脂組成物。

【請求項7】

前記のエラストマー性重合体（b）は、ポリプロピレン樹脂組成物100重量%中に、

（b-1）エチレンと炭素数6以上の α -オレフィンとの共重合ゴムが10～20重量%、

（b-2）エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体が1～5重量%、および

（b-3）ブロック共重合体の水素添加物が1～10重量%

の割合で含有されていることを特徴とする請求項6に記載の自動車部品用樹脂組成物。

【請求項 8】

前記のブロック共重合体の水素添加物（b-3）が、スチレン・エチレン・ブテン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体、またはスチレン・エチレン・プロピレンブロック共重合体であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の自動車外装用樹脂組成物。

【請求項 9】

前記の無機充填剤（c）が、タルクであることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の自動車部品用樹脂組成物。

【請求項 10】

前記のアルミニウムフレーク顔料は、アルミニウムフレーク 100 重量部に対してアクリル酸、アクリル酸エステル、エポキシ化ポリブタジエンおよびジビニルベンゼンを構成単位として含む重合体を 0.5～20 重量部含有していることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の自動車部品用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリプロピレン樹脂を主体にした自動車部品用樹脂組成物に関し、より詳細にはメタリック調の良好な外観を有する自動車部品の製造に適した樹脂組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

ポリプロピレン樹脂は、日用雑貨、台所用品、包装用フィルム、自動車部品、機械部品、電気部品など種々の分野でその成形材料として利用されており、各商品に要求される性能に応じて種々の配合剤や添加剤が加えられた組成物へと変えて実際に使用されている。例えば、自動車外装部品などの機械的強度が要求される分野においては、エラストマー、タルクなどを配合したポリプロピレン樹脂組成物が利用されている。

【0003】

最近の自動車外装部品の大型化、薄肉化の傾向、および部品製造工程の簡略化

の見地から、耐衝撃性や曲げ弾性率等の機械的物性が一層改良されていること、フローマークやウエルドマークが発生しにくくまた無塗装化に対応できる高流動性を有していることが、ポリプロピレン樹脂に要請されている。

【0004】

一方、自動車外装部品には、ボディ部との意匠性の一体感が重要視されており、従来は種々の着色剤をポリプロピレン樹脂に配合して成形するか、あるいはボディ部と同色の塗装を成形品に施して対応してきた。現在では製造工程の簡略化や材料のリサイクル性を考慮して、無塗装化に対応可能でかつ意匠性の高い外観を示すポリプロピレン樹脂組成物が求められて来ている。

【0005】

無塗装化に対応するために、例えばボディ用塗料に多く使用されているアルミニウムフレークをポリプロピレン樹脂に配合することで、メタリック塗装に近いメタリック感を付与する方法が提案されている。しかしながら塗料用のアルミニウムフレークはポリプロピレン樹脂との相溶性が良好でないので、溶融成形加工時にアルミニウムフレークがポリプロピレン樹脂から分離し、凝集を起こし易く、良好なメタリック感を示す成形品を安定的に生産することは難しい。特に自動車外装部品の大型化や薄肉化に対応するために流動性を高めたポリプロピレン樹脂では、アルミニウムフレークの分離と凝集の傾向が顕著にみられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、機械的強度物性および流動性に優れ、かつアルミニウムフレークの分散性が改良されており、良好なメタリック調の外観を示す成形品を製造し得る自動車部品用樹脂組成物の提供を目的にする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、ポリプロピレン樹脂組成物とアルミニウムフレーク顔料とを含む組成物であって、

(1) ここで前記のポリプロピレン樹脂組成物は、結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体(a-1)、または(a-1)とそれと等重量以下の結晶性プ

ロピレン単独重合体 (a-2) とからなる混合物のいずれか 50~70 重量%、エラストマー性重合体 (b) 18~25 重量%、および無機充填剤 (c) 15~25 重量%とを含んでおり (ここで各成分の合計量が 100 重量%になる)、

(2) また前記のアルミニウムフレーク顔料は、アクリル酸、アクリル酸エステル、エポキシ化ポリブタジエンおよびジビニルベンゼンを構成単位として含む重合体によって表面被覆されたアルミニウムフレークである自動車部品用樹脂組成物に関する。

【0008】

前記のアルミニウムフレーク顔料は、ポリプロピレン樹脂組成物 100 重量部に対し 0.005~10 重量部含有されていることが望ましい。またそのアルミニウムフレーク顔料は、アルミニウムフレーク 100 重量部に対してアクリル酸、アクリル酸エステル、エポキシ化ポリブタジエンおよびジビニルベンゼンを構成単位として含む重合体を 0.5~20 重量部含有していることが望ましい。

【0009】

前記のポリプロピレン樹脂組成物は、そのメルトフローレート (ASTM D-1238、230℃、荷重 2160g) が 30~70g/10分、曲げ弾性率 (ASTM D-790) が 1900~3000MPa、および脆化温度 (ASTM D-746) が -10~-40℃であることが好ましい。

【0010】

結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (a-1) は、プロピレン単独重合体部とプロピレン・エチレンランダム共重合体部とからなり、そのメルトフローレート (ASTM D-1238、230℃、荷重 2160g) が 70~130g/10分であり、またプロピレン単独重合体部における ^{13}C -NMR で測定されるアイソタクチックペンタッド分率 (mmmm分率) が 97%以上であり、さらにプロピレン・エチレンランダム共重合体部の含有量が 5~20 重量%であることが好ましい。

【0011】

前記の結晶性プロピレン単独重合体 (a-2) は、そのアイソタクチックペンタッド分率 (mmmm分率) が 97%以上、かつメルトフローレート (ASTM

D-1238、230℃、荷重2160g)が100~300g/10分であることが好ましい。

【0012】

前記のエラストマー性重合体(b)は、メルトフローレート(ASTM D-1238、230℃、荷重2160g)が0.5~10g/10分のエチレンと炭素数6以上の α -オレフィンとの共重合ゴム(b-1)、メルトフローレート(ASTM D-1238、230℃、荷重2160g)が1g/10分以下のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(b-2)、およびモノビニル置換芳香族炭化水素化合物の重合体ブロックと共役ジエン化合物の重合体ブロックとを含有するブロック共重合体の水素添加物(b-3)とからなることが好ましい。そして、ポリプロピレン樹脂組成物100重量%中に、(b-1)が10~20重量%、(b-2)が1~5重量%、および(b-3)が1~10重量%の割合で含有されていることが望ましい。

【0013】

前記のブロック共重合体の水素添加物(b-3)として、スチレン・エチレン・ブテン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体、またはスチレン・エチレン・プロピレンブロック共重合体が好ましく、また無機充填剤(c)としては、タルクが好ましい。

【0014】

【発明の具体的説明】

次に、本発明に係わる自動車部品用樹脂組成物およびそれを構成する各成分について、具体的に説明する。

【0015】

ポリプロピレン樹脂組成物

本発明で使用可能なポリプロピレン樹脂組成物は、

(1) 結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体(a-1)、または(a-1)とそれと等重量以下の結晶性プロピレン単独重合体(a-2)とからなる混合物のいずれか50~70重量%、好ましくは55~65重量%、

(2) エラストマー性重合体 (b) 18~25 重量%、好ましくは 19~24 重量%、および

(3) 無機充填剤 (c) 15~25 重量%、好ましくは 18~23 重量%
の割合で構成されている。ここで、前記 3 成分の合計量が 100 重量%になる。

【0016】

このような組成を有するポリプロピレン樹脂組成物は、成形時の流動性に優れ、しかも曲げ弾性率、耐衝撃性、硬度および脆化温度などの諸物性に優れ、かつそれらの物性間で良好にバランスがとれているので、射出成形用の原料樹脂として好適に利用することができ、射出成形時に良好な成形性を示し、寸法安定性に優れた射出成形品を容易に製造することができる。

【0017】

前記したポリプロピレン樹脂組成物の中でも、次の物性を満足する組成物が自動車部品用樹脂組成物を構成する原料成分として好適である。

(1) メルトフローレート (MFR: ASTM D-1238、230℃、荷重 2160 g) が、好ましくは 30~70 g/10 分、より好ましくは 35~60 g/10 分、

(2) 曲げ弾性率 (ASTM D-790) が、好ましくは 1900~3000 MPa、より好ましくは 1900~2500 MPa、および

(3) 脆化温度 (ASTM D-746) が、好ましくは -10~-40℃、より好ましくは -20~-35℃。

【0018】

結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (a-1) は、それ単独で使用するか、あるいはそのブロック共重合体 (a-1) とそれと等重量以下の結晶性プロピレン単独重合体 (a-2) とからなる混合物のいずれかで使用する。

【0019】

プロピレン・エチレンブロック共重合体 (a-1) は、プロピレン単独重合体部と、プロピレン・エチレンランダム共重合体部とから構成されており、プロピレン単独重合体部の含有量が、好ましくは 80~95 重量%、より好ましくは 87~92 重量%、プロピレン・エチレンランダム共重合体部の含有量が、好まし

くは5～20重量%、より好ましくは8～13重量%である。ここで両者の合計量が100重量%になる。

【0020】

前記した両者の含有量は、ブロック共重合体サンプルについてp-キシレン溶剤を用いて室温で分別し、その分別結果から測定することができる。その測定方法の一例として、まずブロック共重合体サンプル5gを沸騰p-キシレンに完全に溶解させ、その後20℃に降温して一昼夜静置してから濾別によって不溶部を分離する。次いで、濾液にメタノール1500mlを加えて攪拌すると、可溶部が析出物として分離し、それを濾別、乾燥することによってp-キシレン可溶部が得られる。可溶部は、プロピレン・エチレンランダム共重合体部であるので、それを秤量することによってプロピレン・エチレンランダム共重合体部の含有量を求めることができる。

【0021】

プロピレン単独重合体部は、 ^{13}C -NMRで測定されるアイソタクチックペンタッド分率(mmmm)が好ましくは97%以上、より好ましくは97.5%以上である。ここにアイソタクチックペンタッド分率(mmmm分率)とは、 ^{13}C -NMRを使用して測定される結晶性ポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック連鎖の割合を示している。具体的には、プロピレンモノマー単位で5個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の ^{13}C -NMRスペクトルの吸収ピークを、メチル炭素領域の全吸収ピークに対する割合として求められる。また、プロピレン単独重合体部のMFR(230℃、荷重2160g)は、好ましくは100～300g/10分、より好ましくは120～250g/10分が望ましい。

【0022】

プロピレン・エチレンランダム共重合体部は、135℃、デカヒドロナフタレン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が、好ましくは6～9dl/gであって、その中のエチレン含有量が、好ましくは20～40重量%、より好ましくは24～32重量%が望ましい。

【0023】

ブロック共重合体 (a-1) 中において、エチレン単位の含有量は、好ましくは 1~10 重量%、より好ましくは 3~8 重量%の範囲が望ましい。ブロック共重合体中のエチレン単位の含有量は、ブロック共重合体 (a-1) サンプルのプレスフィルムを赤外線吸収スペクトル分析にかけることによって求めることができる。すなわち、メチル基に基づく 1155 cm^{-1} の吸光度とメチレン基に基づく吸光度を測定し、Gardnerの検量線を用いて測定する (I. J. Gardner et al, Rubber Chem. And Tech., 44, 1015, 1971)。

【0024】

さらに結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (a-1) としては、ASTM D-1238 に準拠して測定されるメルトフローレート (MFR: 230℃、荷重 2160g) が、好ましくは 70~130g/10分、より好ましくは 80~120g/10分のものが使用される。MFR が前記範囲より小さいブロック共重合体を使用すると、最終的に得られる自動車部品用樹脂組成物からの成形品表面にフローマークやウエルドマークが発生し易くなり、また成形品の加熱収縮率が大きくなるので好ましくない。ここに結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (a-1) は 1 種単独で使用することもできるし、2 種以上を組合せて使用することもできる。

【0025】

本発明においては結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (a-1) の代りに、その半量以下をアイソタクチックペンタッド分率が好ましくは 97% 以上、より好ましくは 97.5% 以上、メルトフローレート (MFR: 230℃、荷重 2160g) が好ましくは 100~300g/10分、より好ましくは 120~250g/10分の結晶性プロピレン単独重合体 (a-2) に置き換えた混合物を使用することができる。

【0026】

結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (a-1) は種々の方法により製造することができるが、例えばチーグラ-ナッタ系触媒あるいはメタロセン系触媒などの公知のオレフィン立体規則性触媒を用いて製造することができる。チーグラ-ナッタ系触媒を使用するブロック共重合体 (a-1) の製造例とし

て、例えば固体状チタン触媒成分、有機金属化合物触媒成分、さらに必要に応じて電子供与体とから形成された触媒の存在下に、プロピレンを重合させた後、引き続きプロピレンとエチレンとを共重合させる方法を挙げることができる。結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (a-1) とともに使用することができる結晶性プロピレン単独重合体 (a-2) も、同様のオレフィン立体規則性触媒を用いて製造することができる。

【0027】

またエラストマー性重合体 (b) は、その種類および使用量は特に限定されないが、好ましい態様として次の重合体の組み合わせを挙げることができる。すなわち、ポリプロピレン樹脂組成物 100 重量%中に、

(1) エチレンと炭素数 6 以上の α -オレフィンとの共重合ゴム (b-1) が、好ましくは 10~20 重量%、より好ましくは 13~19 重量%、

(2) エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 (b-2) が、好ましくは 1~5 重量%、より好ましくは 2~5 重量%、および

(3) モノビニル置換芳香族炭化水素化合物の重合体ブロックと共役ジエン化合物の重合体ブロックとを含有するブロック共重合体の水素添加物 (b-3) が、好ましくは 1~10 重量%、より好ましくは 3~8 重量%

となるような割合で含有されているエラストマー性重合体が望ましい。それぞれ 1 種単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせることもできる。

【0028】

前記エチレンと炭素数 6 以上の α -オレフィンとの共重合ゴム (b-1) は、エチレンと炭素数 6 以上、好ましくは炭素数 6~12 の α -オレフィン、例えば 1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等とを共重合したゴム状物である。共重合体中のエチレンと炭素数 6 以上の α -オレフィンとの重量比 (エチレン/炭素数 6 以上の α -オレフィン) は、好ましくは 90/10~50/50、より好ましくは 80/20~60/40 の範囲が望ましい。

【0029】

(ASTM D-1238、230℃
～10g/10分、より好ましくは1
Rがこの範囲にある共重合ゴムを使用
低温耐衝撃性を高めることができる。

共重合ゴム (b-1) は、オレフィン立
数6以上の α -オレフィンとを共重合
シングルサイト触媒を用いて製造したエチ
レン分布および組成分布が狭いことから、
そのようなシングルサイト触媒の例と
して化合物がジルコニウム金属等の遷移金属
ルミニウムオキシ化合物等とを含むメタ

リエンランダム共重合体 (b-2) は、
エテンとの三元ランダム共重合体ゴムであ
る数3～20、好ましくは3～10の α -
ピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1
、4-メチル-1-ペンテンなどを挙げ

1-エチリデン-2-ノルボルネン、5-
クロペンタジエン、5-ビニル-2-ノ
ルネン、5-イソプロピリデン-2-ノ
ルネン；1,4-ヘキサジエン
5-メチル-1,4-ヘキサジエン、5
-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メ
チル-1,6-オクタジエンなどの鎖状の
1-エチリデン-5-ノルボルネンなどのトリエン

等があげられる。これらの中では、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンが好ましく用いられる。

【0033】

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 (b-2) として、MFR (ASTM D-1238、230℃、荷重2160g) が、好ましくは1g/10分以下、より好ましくは0.1~0.5g/10分のものが望ましい。MFRがこの範囲にあるものを使用すると、最終的に得られる樹脂組成物から製造した成形品表面にフローマークやウエルドマークの発生を避けることができる。

【0034】

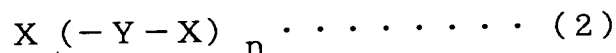
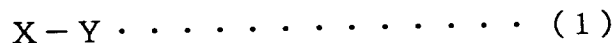
共重合体 (b-2) としては、エチレンと α -オレフィンとの共重合割合が、モル比 (エチレン/ α -オレフィン) で表して、好ましくは90/10~40/60、より好ましくは85/15~50/50の範囲が望ましい。また非共役ポリエン成分の割合は、ランダム共重合体 (b-2) のヨウ素価で表して、好ましくは1~40、より好ましくは2~35が望ましい。

【0035】

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 (b-2) の代表例として、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体 (EPDM)、エチレン・1-ブテン・ジエン三元共重合体を挙げることができる。

【0036】

モノビニル置換芳香族炭化水素化合物の重合体ブロックと共役ジエン化合物の重合体ブロックとを含有するブロック共重合体の水素添加物 (b-3) は、下記に示す式 (1) または式 (2) で表されるブロック共重合体のY部を水素添加して得られた水素添加物である。



式中、Xはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Yは共役ジエン重合体ブロック、nは1~5の整数、好ましくは1または2である。

【0037】

前記式(1)または(2)のXで示される重合体ブロックを構成するモノビニル置換芳香族炭化水素としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレン、低級アルキル置換スチレン、ビニルナフタレン等のスチレンまたはその誘導体などを挙げることができる。これらモノビニル置換芳香族炭化水素は1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。とくに好ましいのはスチレンである。

【0038】

前記式(1)または(2)のYで示される重合体ブロックを構成する共役ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどを挙げることができる。これらは1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。とくに好ましいのはブタジエンまたはイソプレンである。共役ジエンとしてブタジエンが用いられる場合、ポリブタジエンブロックにおける1,2-結合の割合は、好ましくは20~80重量%、より好ましくは30~60重量%であることが望ましい。

【0039】

このブロック共重合体の水素添加物(b-3)において、共役ジエン重合体ブロック(Y部)の水素添加率は、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上であって、X部の含有量が、好ましくは10~25重量%、MFR(ASTM D-1238、190℃、2160g荷重)が、好ましくは15g/10分以下、より好ましくは1~10g/10分である。X部の含有量が上記範囲内のブロック共重合体を使用した場合には、最終的に得られる樹脂組成物からの成形品の加熱収縮率は小さく、また脆化温度も低い。

【0040】

ブロック共重合体の水素添加物(b-3)の具体例としては、スチレン・ブタジエン・スチレントリブロック共重合体の水素添加によって得られるスチレン・エチレン・ブテン・スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン・イソプレン・スチレントリブロック共重合体の水素添加によって得られるスチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体(SEPS)、およびスチレン・イソプレンジブロック共重合体の水素添加によって得られるスチレン・エチレ

ン・プロピレンブロック共重合体（SEP）等のスチレン系ブロック共重合体を挙げることができる。

【0041】

水素添加前のブロック共重合体は、例えば不活性溶媒中で、リチウム触媒またはチーグラー触媒の存在下に、各モノマーのブロック共重合を行わせる方法により製造することができる。詳細な製造方法は、例えば特公昭40-23798号公報などに記載されている。共役ジエン重合体ブロックの水素添加処理は、前記のブロック共重合体を不活性溶媒中で公知の水素添加触媒の存在下に行うことができる。詳細な方法は、例えば特公昭42-8704号、同43-6636号、同46-20814号公報などに記載されている。

【0042】

前記水素添加ブロック共重合体（b-3）は、クレイトンG1657（シェル化学（株）製品、商標）、セプトン2004（クラレ（株）製品、商標）、タフテックH1052、タフテック1062（旭化成（株）製品、商標）などの商品名で市販されており、その市販品を使用することもできる。

【0043】

無機充填剤（c）の例としては、タルク、クレー、炭酸カルシウム、マイカ、けい酸塩類、炭酸塩類、ガラス繊維などがあげられる。これらの中で特にタルクが好ましい。タルクとしてはまた、レーザー解析法で測定した平均粒径が1～10 μ m、好ましくは2～6 μ mのものが望ましい。無機充填剤は1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0044】

アルミニウムフレーク顔料

本発明で使用可能なアルミニウムフレーク顔料は、アクリル酸、アクリル酸エステル、エポキシ化ポリブタジエンおよびジビニルベンゼンを構成単位として含む重合体によって、アルミニウムフレークの表面が被覆されているものである。

【0045】

ここでアルミニウムフレークは、公知の方法によって製造することができ、例

例えばアトマイズ粉、アルミニウム箔、蒸着アルミニウム箔等をボールミル、アトライター、スタンプミル等によって粉碎あるいは摩砕処理することによって得ることができる。特に、アトマイズ法によって得られるアルミニウムパウダーをボールミルによって摩砕処理して得られたアルミフレークが好ましい。アルミニウムの純度は、特に限定されることはなく、展延性を有すれば他の金属との合金であってもよく、合金金属としては、S i、F e、C u、M n、M g、Z n等を挙げることができる。

【 0 0 4 6 】

またアクリル酸エステルとしては、アクリル酸アルキルエステル、アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、アクリル酸とポリオールとのエステル等を挙げることができる。また、エポキシ化ポリブタジエンとしては、重合度3～10のエポキシ化1，2-ポリブタジエンが好ましい。

【 0 0 4 7 】

アルミニウムフレークの表面を被覆している重合体中にアクリル酸およびアクリル酸エステル単位が含有されることによって、透明性、付着性、耐候性および耐薬品性のある被膜が形成され、また含まれるジビニルベンゼン単位による架橋作用によって被膜の耐食性が向上し、さらに各成分間の重合反応はエポキシ化ポリブタジエンの持つ重合性二重結合によって反応効率が高められている。

【 0 0 4 8 】

アルミニウムフレーク表面を被覆している重合体の量は、アルミニウムフレーク100重量部に対して好ましくは0.5～20重量部、より好ましくは1～15重量部の範囲が望ましい。この範囲内であると、前記した物性を有する均一厚みの被膜がアルミニウムフレーク表面に形成されており、ポリプロピレン樹脂組成物との均一混合性が良好である。

【 0 0 4 9 】

このような表面被覆処理したアルミニウムフレークの製造方法の一例を次に説明する。各成分モノマーは溶解するが、生成重合体には不溶である有機溶媒中でアルミニウムフレークを懸濁させながら、アクリル酸、アクリル酸エステル、エポキシ化ポリブタジエンおよびジビニルベンゼンの各モノマーを重合開始剤を用

いて重合させると、アルミニウムフレークの表面が重合体で被覆される。

【 0 0 5 0 】

反応に使用できる有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、ミネラルスピリット等の脂肪族系炭化水素と芳香族系炭化水素との混合溶媒、クロルベンゼン、トリクロルベンゼン、パークロルエチレン、トリクロルエチレン等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール等のアルコール類、2-プロパノン、2-ブタノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル等のエーテル類を用いることができる。

【 0 0 5 1 】

前記の有機溶媒は、アルミニウムフレーク 1 0 0 重量部に対して 3 0 0 ~ 3 0 0 0 重量部、好ましくは 5 0 0 ~ 1 5 0 0 重量部用いることが望ましい。この範囲内で用いると、溶液粘度が適度であることから反応成分の拡散が均一に行なわれ、かつ適度な反応速度で重合反応が進行する。

【 0 0 5 2 】

重合開始剤としては、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、クミルヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル発生剤を挙げることができる。この重合開始剤は、アルミニウムフレーク 1 0 0 重量部に対して 0. 1 ~ 1 重量部が好ましい。この範囲内であると、適度な速度で重合反応が進むと共に、アルミニウムフレークを凝集させることなく、また良好な色相を保っている。

【 0 0 5 3 】

重合反応は、通常アルゴンガスや窒素ガス等の不活性雰囲気中で行なわれ、温度は 6 0 ~ 2 0 0 °C が好ましく、この温度範囲内で行なうと重合速度が適度であって、生成重合体がアルミニウムフレーク表面に均一に析出し、付着する。重合時間は、0. 5 ~ 2 4 時間が適当である。重合反応終了後ろ過装置などを用いて溶剤を除去すると、湿潤状態にあるペースト状物が得られ、その状態で樹脂組成

物の一成分として使用できる。

【0054】

このような重合体で表面被覆されたアルミニウムフレーク顔料は、その粒径が10～100 (μm)であることが好ましく、ポリプロピレン樹脂組成物との均一混合性が良好であって、またその持つ表面のメタリック感および輝度は重合体被膜による影響をほとんど受けることなく、被膜の持つ耐食性および耐候性によって長期間に亘って持続する。

【0055】

樹脂組成物

本発明に係わる自動車部品用樹脂組成物は、前述したポリプロピレン樹脂組成物とアルミニウムフレーク顔料とを含んで構成された組成物である。アルミニウムフレーク顔料は、ポリプロピレン樹脂組成物100重量部に対して、好ましくは0.005～10重量部、より好ましくは0.1～2重量部の割合で含有されている。

【0056】

ポリプロピレン樹脂組成物とアルミニウムフレークとの混合割合が前記の範囲内にあると、両者の均一混合が容易になるので、ポリプロピレン樹脂組成物の持つ高い機械的強度と流動性とが発揮され、またアルミニウムフレークのもつメタリック感と輝度とが現れ、それから製造した成形品表面の外観は良好である。

【0057】

このような樹脂組成物の製造は、ポリプロピレン樹脂組成物が予めその成分である(a-1)、(a-2)、(b)および(c)を混合したペレットの形で入手できる場合には、そのポリプロピレン樹脂組成物ペレット、アルミニウムフレーク顔料、必要に応じて加えられる添加剤とをバンバリーミキサー、単軸押出機等の混合装置を用いていっしょに溶融混練する方法によって製造することができる。その混合のために二軸押出機を使用する場合には、アルミニウムフレーク顔料の表面樹脂被覆層を保護するために、ポリプロピレン樹脂組成物ペレットはメインフィーダーから供給し、アルミニウムフレーク顔料はサイドフィーダーから

供給する方法を採用することが望ましい。ポリプロピレン樹脂組成物を構成する各成分とアルミニウムフレーク顔料とを一工程で一挙に混合する場合にも、アルミニウムフレーク顔料はサイドフィーダーから供給することが望ましい。なお、アルミニウムフレーク顔料は、そのまま混合に用いてもよいが、均一分散性を高めるためにポリエチレンやポリプロピレン等と予めマスターバッチを製造しておいてから他の成分と混合してもよい。

【 0 0 5 8 】

本発明の樹脂組成物には、カーボンブラックや酸化チタン等の着色剤を併合使用することが望ましい。その他、必要に応じて、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、耐光安定剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、軟化剤、分散剤、滑剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【 0 0 5 9 】

このような樹脂組成物は、自動車部品、特に自動車外装部品、例えばバンパー、オーバーフェンダー、サイドモール、ロッカーモールなどの部品成形に好適に使用することができる。

【 0 0 6 0 】

【実施例】

次に実施例を通して本発明をより詳細に説明するが、本発明はそれら実施例によって何ら制限されるものではない。

【 0 0 6 1 】

まず、実施例で用いた各種の原料について説明する。

(1) ポリプロピレン樹脂組成物

次に記す結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体、エラストマー性重合体および無機充填剤を表1に示した割合で混合した2種類のポリプロピレン樹脂組成物(A-1、A-2)を得た。そのメルトフローレート、曲げ弾性率および脆化温度を測定し、結果を表1に併せて示した。

【 0 0 6 2 】

a. 結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体：

- ・ MFR (230℃、2160g) : 100g/10分
- ・ プロピレン単独重合体部 : 90重量%
 - アイソタクチックペンダット分率 (mmmm分率) ; 98%
- ・ プロピレン・エチレンランダム共重合体部 : 10重量%
 - 固有粘度 $[\eta]$; 7.5dl/g
(135℃、デカヒドロナフタレン溶媒中での測定値)
 - エチレン含有量 ; 26重量%

【0063】

b. エラストマー性重合体 :

b-1 ; エチレン・1-オクテンランダム共重合ゴム

- ・ メタロセン触媒を用いて製造した重合体
- ・ 1-オクテン含有量 : 27重量%
- ・ MFR (230℃、荷重2160g) : 2g/10分、

【0064】

b-2 ; エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共
重合体

- ・ MFR (230℃、荷重2160g) : 0.4g/10分、
- ・ プロピレン含有量 : 28重量%
- ・ ヨウ素価 : 15

【0065】

b-3 ; スチレン・エチレン・ブテン・スチレンブロック共重合体
(SEBS)

- ・ MFR (230℃、荷重2160g) : 4.5g/10分
- ・ スチレン含有量 : 20重量%

【0066】

c. 無機充填剤 : タルク

- ・ 平均粒径 : 4 μ m

【0067】

【表 1】

	ポリプロピレン樹脂組成物 A-1	ポリプロピレン樹脂組成物 A-2
PP樹脂組成物の 組成構成（重量％）		
・ブロック共重合体	59	50
・エラストマー性重合体		
・b-1	13	22
・b-2	3	3
・b-3	5	5
・タルク	20	20
PP樹脂組成物の物性		
・MFR（g／10分）	40	35
・曲げ弾性率（MPa）	1980	1600
・脆化温度（℃）	-30	-38

【0068】

(2) アルミニウムフレーク顔料

B-1：表面被覆処理したアルミニウムフレーク

2リットル容量の四つ口フラスコに、アクリル酸0.3g、トリメチロールプロパンアクリレート3.7g、ジビニルベンゼン1.5g、エポキシ化1,2-ポリブタジエン3.2g、アルミニウムフレーク（平均粒径60 μ m、東洋アルミニウム株式会社製品 G t y p e）200g、およびミネラルスピリット1150gを装填し、窒素ガスを導入して十分攪拌混合した。反応系内の温度を80℃に昇温し、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル1.1gを添加し、80℃で2時間反応を続けた。得られたスラリーを固液分離し、固形分濃度85重量％の湿潤化樹脂被覆アルミニウムフレーク顔料を得た。被覆樹脂量は、アルミニウムフレーク100gに対して3.5gであった。

【0069】

次にこの表面被覆処理したアルミニウムフレーク 2 0 重量部、線状低密度ポリエチレン 7 7 重量部、および分散剤としてのステアリン酸マグネシウム（日本油脂工業株式会社製品） 3 重量部とを混合し、熔融混練を施してアルミニウムフレークのマスターバッチを製造した。

【 0 0 7 0 】

B - 2 : 表面被覆処理してないアルミニウムフレーク

平均粒径 6 0 μ m、東洋アルミニウム株式会社製品 G t y p e

【 0 0 7 1 】

(3) 酸化チタン

石原産業株式会社製品 商品名 C R - 5 0 チタン

平均粒径 0 . 2 5 μ m

表面アルミニウム処理品

【 0 0 7 2 】

(4) カーボンブラック

三菱化学株式会社製品 商品名カーボンブラック # 4 5

平均粒径 2 4 m μ

R C F ファーネス型

【 0 0 7 3 】

次に実施例および比較例で得られた樹脂組成物およびその成形品の物性を評価するために、次に記す方法で各種の試験を行なった。

(1) メルトフローレート (M F R) : A S T M D - 1 2 3 8 に準拠して行なった。測定条件 ; 2 3 0 $^{\circ}$ C、荷重 2 1 6 0 g

(2) 曲げ弾性率 : A S T M D - 7 9 0 に準拠して行なった。

(3) I Z O D 衝撃強度 : A S T M D - 2 5 6 に準拠し、ノッチ付きで行なった。

【 0 0 7 4 】

(4) スパイラルフロー長 :

厚さ 3 m m、幅 1 0 m m、長さ 2 0 0 0 m m のスパイラル状の流路をもつ樹脂流動長測定金型を用いて、樹脂組成物を樹脂温度 2 3 0 $^{\circ}$ C で成形した。得られた

成形品の流動長 (mm) を測定し、その長さをスパイラルフロー長とした。

【 0 0 7 5 】

(5) アルミニウムフレーク凝集テスト

厚さ 3 mm、幅 1 2 0 mm、長さ 1 3 0 mm で幅方向側面中央部に幅 4 mm、高さ 2 mm のサイドゲートを設けた成形金型を用いて、樹脂組成物を 2 3 0 °C で 1 0 0 ショット連続成形した。1 0 0 ショット目に成形した角板成形品表面のゲート付近より流動方向に発生するアルミニウムフレークの凝集の有無について目視判断した。

○：角板成形品表面にアルミニウムフレークの凝集はなかった。

×：角板成形品表面にアルミニウムフレークの凝集があった。

【 0 0 7 6 】

(実施例 1)

表 2 に記載したアルミニウムフレーク顔料 (B-1) を除く各成分を所定量、タンブラーを用いて混合した後、二軸押出し機の第 1 供給部 (メインフィーダー) より投入し、第 2 供給部 (サイドフィーダー) よりアルミニウムフレーク顔料を投入して熔融混練し、樹脂組成物を製造した。樹脂組成物の MFR (2 3 0 °C、荷重 2 1 6 0 g) は 4 0 g / 1 0 分であった。

この樹脂を用いて、各種の物性測定および外観評価を行ない、その結果を表 2 に示した。表 2 の結果から、この樹脂組成物は高い熔融流動性と機械的強度物性を示し、またアルミニウムフレークの凝集も発生しなかった。

【 0 0 7 7 】

(比較例 1)

実施例 1 において、アルミニウムフレーク顔料 (B-1) のかわりに、表面処理を施していないアルミニウムフレーク (B-2) を用いる以外は実施例 1 と同様に行った。

樹脂組成物を用いてアルミニウム凝集テストを実施したところ、成形品表面にアルミニウムフレークの凝集が発生していた。

【 0 0 7 8 】

(比較例 2)

実施例 1 において、ポリプロピレン樹脂組成物（A-1）の代わりにポリプロピレン樹脂組成物（A-2）を用いる以外は実施例 1 と同様に行った。

樹脂組成物は曲げ弾性率が低下した。

【 0 0 7 9 】

【表 2】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
樹脂組成（重量部）			
・ポリプロピレン樹脂組成物			
（A-1）	100	100	—
（A-2）	—	—	100
・アルミニウムフレーク			
（B-1）	0.9	—	0.9
（B-2）	—	0.9	—
・酸化チタン	0.5	0.5	0.5
・カーボンブラック	0.1	0.1	0.1
組成物物性			
・MFR（g/10分）	40	40	35
・スパイラルフロー長（mm）	144	144	142
・曲げ弾性率（MPa）	2050	2080	1620
・IZOD衝撃強度（J/m）	434	443	50
・アルミニウムフレークの凝集	○	×	○

【 0 0 8 0 】

【発明の効果】

本発明によると、アルミニウムフレークがポリプロピレン樹脂組成物中に均一に分散することによって、全体的に均一混合した樹脂組成物を得ることができる。従って、最終の樹脂組成物から製造した成形品の表面は、アルミニウムフレー

クの持つメタリック調および輝度がそのまま現れ、良好な外観を示す。また、本発明の樹脂組成物は、曲げ弾性率やアイソット衝撃強度にみられる優れた機械的強度物性を有し、またスパイラルフロー長にみられる高い流動性をもつのでフローマークやウエルドマークの発生を避けることができる。それ故に、この樹脂組成物は、自動車部品、特に外装成形品の製造に好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機械的強度物性および流動性に優れ、良好なメタリック調の外観を示す成形品を製造し得る自動車部品用樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリプロピレン樹脂組成物およびアルミニウムフレーク顔料を含む樹脂組成物である。ポリプロピレン樹脂組成物としては、結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体、エラストマー性重合体、および無機充填剤とを含む組成物が用いられる。またアルミニウムフレーク顔料は、アクリル酸、アクリル酸エステル、エポキシ化ポリブタジエンおよびジビニルベンゼンを構成単位として含む重合体によって表面被覆されたアルミニウムフレークが用いられる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-242216	
受付番号	50201244968	
書類名	特許願	
担当官	第六担当上席	0095
作成日	平成14年 8月23日	

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 8月22日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日	1 9 9 7 年 1 0 月 1 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号
氏 名	三井化学株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 2 0 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 9 0 5 4 3 2 1]

1. 変更年月日	1 9 9 9 年 1 0 月 8 日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号
氏 名	東洋アルミニウム株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002820]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

氏 名 大日精化工業株式会社